

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-133670

(43)公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>G 0 3 G 9/097  
9/08  
15/08

識別記号

5 0 1  
5 0 7

F I

G 0 3 G 9/08 3 4 6  
15/08 5 0 1 D  
9/08 5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平9-296559

(22)出願日 平成9年(1997)10月29日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鈴木 俊次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 富山 晃一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 嶋村 正良

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 細線再現性、階調性に優れ、高品位な画像を実現し、トナーによる現像剤担持体等の部材を傷つけず、汚染せず、且つ定着性、耐オフセット性を高度に満足する画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 静電潜像担持体と対向した現像剤担持体上に現像剤の層を形成して、静電潜像担持体に担持されている静電潜像を該現像剤担持体上の現像剤で現像する工程を有する画像形成方法において、該現像剤担持体は、少なくとも基体及び該基体を被覆している被覆層を有しており、該被覆層は、結着樹脂、該結着樹脂中に分散された導電性球状粒子及び含窒素複素環化合物を少なくとも含有しており、該現像剤は、メルトインデックス  $MI_{125}$  (125℃, 5kg荷重) が  $0.5g/10min$  乃至  $35g/10min$  であるトナーを有していることを特徴とする画像形成方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像担持体と対向した現像剤担持体上に現像剤の層を形成して、静電潜像担持体に担持されている静電潜像を該現像剤担持体上の現像剤で現像する工程を有する画像形成方法において、

該現像剤担持体は、少なくとも基体及び該基体を被覆している被覆層を有しており、該被覆層は、結着樹脂、該結着樹脂中に分散された導電性球状粒子及び含窒素複素環化合物を少なくとも含有しており、

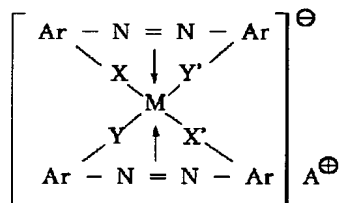
該現像剤は、メルトインデックスMI<sub>125</sub>（125℃、5kg荷重）が0.5g/10min乃至35g/10minであるトナーを有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該含窒素複素環化合物は、イミダゾール化合物を有することを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該導電性球状粒子は、炭素粒子を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該導電性球状粒子は、個数平均径が0.20μm～30μmであり、真密度が3g/cm<sup>3</sup>以下で \*

式(1)



【式中、Mは配位中心金属を表し、配位数6のCr、Co、Ni、Mn又はFeを示す。Arはフェニル基及びナフチル基の如きアリール基を示し、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基がある。X、X'、Y及びY'は-O-、-CO-、-NH-、または-NR-（Rは炭素数1～4のアルキル基）である。A<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。】

【請求項10】 該荷電制御剤は、下記(2)式で示されるアゾ系鉄錯体化合物を含有することを特徴とする請求項9に記載の画像形成方法。

\* あることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該被覆層は、更に導電性微粒子を含有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該被覆層は、更に潤滑性物質を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該トナーは、メルトインデックスMI<sub>125</sub>（125℃、5kg荷重）が1.5g/10min乃至30g/10minであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該トナーは、メルトインデックスMI<sub>125</sub>（125℃、5kg荷重）が5.0g/10min乃至25g/10minであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

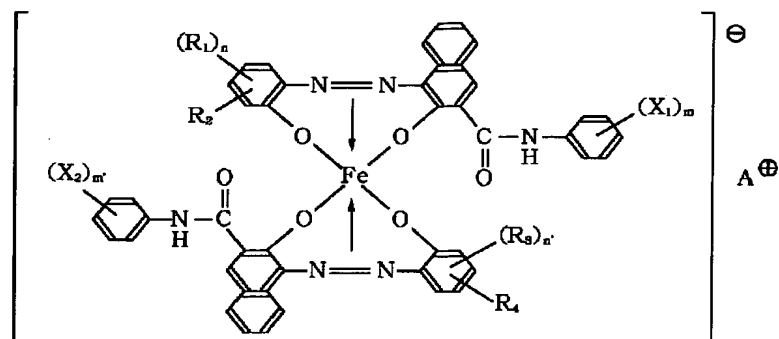
【請求項9】 該トナーは、荷電制御剤を含有し、該荷電制御剤が下記(1)式で示されるアゾ系金属錯体化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【化1】

※ 請求項9に記載の画像形成方法。  
【化2】

3  
式 (2)

4



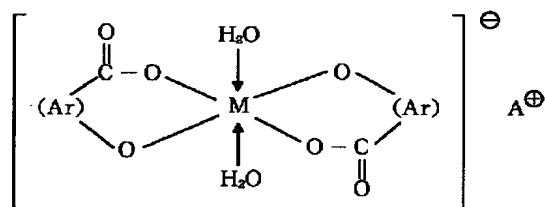
〔式中、 $X_1$ 及び $X_2$ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 $X_1$ と $X_2$ は同じであっても異なってもよく、 $m$ 及び $m'$ は1～3の整数を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子、 $C_{1\sim 18}$ のアルキル、 $C_2\sim C_{18}$ のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 $C_{1\sim 18}$ のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を示し、 $R_3$ 及び $R_4$ は水素原子、又はニトロ基を表し、 $n$ 及び $n'$ は1～3の整数を表し、 $R_2$ 及び $R_4$ は水素原子、又はニトロ基を表し、 $A^+$ はカチオンイオンを示し、75～98モル%のアンモニウムイオンを有し、他に水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンまたはそれらの混合イオンを有する。〕

【請求項11】 該トナーは、荷電制御剤を含有し、該荷電制御剤が下記(3)式で示される塩基性有機金属錯体を含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれ\*

\* かに記載の画像形成方法。

【化3】

式 (3)



〔式中、 $M$ は配位中心金属を表し、配位数6のFe、Cr、Co、Ni又はMnが挙げられる。

$Ar$ はフェニル、ナフチル、アントラセンの如きアリール基を表し、置換基を有していても良い。

$A^+$ はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン又はそれらの混合イオンを示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等で形成された静電荷像を顕在化するための画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真法を用いた機器は、単な 50

るオリジナル原稿を複写するだけでなく、コンピュータの出力としてのデジタルプリンター或いはグラフィックデザイン等の高細密画像のコピー用に使われ始めた。その結果、プリンター装置の解像度は、従来240、300dpiであったものが400、600、1200dpiとなっており、更なる高画質、高精細の機器の開発が望まれている。

【0003】そのため、より高い信頼性が厳しく追及されてきており、それに伴い要求される性能はより高度になり、トナーを含めた画像形成方法の性能向上が達成できなければ、より優れた機械が成り立たなくなってきた。

【0004】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,681号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭42-4748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず、残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0005】感光体上の電氣的潜像を現像する方法としては、磁性トナー間相互の粒子摩擦、及びトナー担持体としてのスリーブと磁性トナー粒子との間の摩擦とにより感光ドラム上に形成された静電像電荷と現像規準電位に対し、逆極性の電荷を磁性トナー粒子に与え、磁性トナーをスリーブ上に極めて薄く塗布させて感光ドラムとスリーブとで形成された現像領域に搬送し、現像領域においてスリーブ内に固着された現像領域においてスリーブ内に固着された磁石による磁界の作用で磁性トナーを飛翔させ、感光ドラム上静電潜像を顕在化するものが知られている。

【0006】しかし、この様な一成分系現像剤を用いる場合には、トナー帯電の調整が難しく、現像剤による工夫が種々行なわれているものの、帯電の不均一や帯電の耐久安定性に関わる問題は完全には解決されていない。

【0007】特に、スリーブが繰り返し回転を行っていくうちに、スリーブ上にコーティングされたトナーの帯電量がスリーブとの接触により高くなり過ぎ、トナーがスリーブ表面との鏡映力により引き合い、スリーブ表面上で不動状態となり、スリーブから潜像保持体（ドラム）上の潜像に移動しなくなる、所謂チャージアップ現象が、特に低湿下で起こり易い。この様なチャージアップが発生すると、上層のトナーは帯電しにくくなり、トナーの現像量が低下するため、ライン画像の細りやベタ画像の画像濃度薄等が生じる。

【0008】また、高画質、高精細を実現する上で細線再現性、階調性の優れたトナーが望まれており、それに伴いより微細なトナーが要求されている。しかし、トナーが微細になる程、トナーはスリーブ上により静電的に付着し易くなり、規制ブレード等による物理的な力がトナーにかかることで、スリーブ表面へのトナー汚染や融着が起こり易くなる。

【0009】この様な現象を解決する方法として、樹脂中に固体潤滑剤及びカーボンブラックの如き導電性粉末

を分散させた被覆層が金属基体上に設けられているスリーブを、現像装置に用いる方法の提案がされている。この方法を用いることにより、上記の現象は大幅に軽減されることが認められる。しかしながら、この方法は、スリーブ表面の形状が不均一となるため、均一な帯電及び現像剤に付与する帯電能が未だ不充分であり、更に、被覆層の脆性化といった耐久性の点でも問題がある。

【0010】また、特開平3-200986号公報に示される様に、樹脂中に固体潤滑剤及びカーボンブラックの如き導電性微粉末、更に球状粒子を分散させた導電性被覆層を金属基体上に設けたスリーブを現像装置に用いる方法の提案がなされている。この方法を用いることにより、スリーブ表面の形状が均一化し、帯電の均一化及び耐摩耗性が向上する。しかしながら、この方法においても、厳しい耐久条件等で現像スリーブが使用されると、球状粒子の分散性が未だに不充分なため、導電性被覆層の摩耗が発生し易く、更に摩耗により導電性被覆層中の球状粒子がスリーブ表面に露出してしまうと、球状粒子を核としてトナー汚染や融着が発生し易くなるため、更なる耐久性の向上が望まれている。

【0011】また、特開平2-176762号公報に示されるように、トナーの帯電の立ち上がりを向上させ、更に、トナーを均一に帯電させるために、スリーブ表面の被覆層に荷電制御剤を含有させるスリーブを現像装置に用いる方法の提案がされている。この方法を用いることにより、トナーの帯電の立ち上がりやトナーの均一帯電化はある程度向上するものの、まだ文字シャープ性に優れた高画質や高温高湿下での画像濃度安定性に十分効果を発揮するほどには、現像スリーブ表面の帯電付与は不十分であり、また、耐久性の点でも未だに満足できるものではなく、更なる改良が望まれている。

【0012】一方、現像剤（トナー）性能改良のために多くの検討が行われている。

【0013】例えば、電子写真装置自体の消費電力を低減するために、定着点（熱をかけた時のトナーの軟化する温度）を下げようとしたトナーが数多く検討されている。

【0014】このようなトナーを設計するには、概して、トナー構成材料であるバインダーの熱特性やワックスの熱特性を改良してトナーの熱特性を制御することが行われている。しかしながら、トナーの熱特性を低温側へシフトさせると現像特性が悪化する上に、高温高湿下で多量枚数の画出しを行った場合、トナーが現像剤担持体等の部材を汚染してしまう問題が生じるため、好ましくない。逆に、トナーの熱特性を高温側へシフトさせると、現像特性が良くても定着点が高くなってしまい好ましくない。

【0015】これらを解決するためにスリーブ構成、トナー熱特性等を制御して最適な画像形成方法を模索することが必要であるが、未だ不充分であり、多くの改良す

10

20

30

40

50

べき点を有している。

#### 【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を大幅に改良し、細線再現性、階調性に優れ、高解像度・高精細な画像の出力を可能とする画像形成方法を提供することにある。

【0017】更に、本発明の目的は、異なる環境下においても初期から高画像濃度を出力でき、良好な画像濃度安定性を示す画像形成方法を提供することにある。

【0018】更に、本発明の目的は、トナーで現像剤担持体、現像剤規制部材等を傷つけない、及び汚染しない画像形成方法を提供することにある。

【0019】更に、本発明の目的は、定着性、耐オフセット性について高い性能を示す画像形成方法を提供することにある。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の各種問題点を解決し、上述の本発明の目的にかなう画像形成方法を開発すべく鋭意検討する過程で下記の発明に至った。

【0021】すなわち、本発明は、静電潜像担持体と対向した現像剤担持体上に現像剤の層を形成して、静電潜像担持体に担持されている静電潜像を該現像剤担持体上の現像剤で現像する工程を有する画像形成方法において、該現像剤担持体は、少なくとも基体及び該基体を被覆している被覆層を有しており、該被覆層は、結着樹脂、該結着樹脂中に分散された導電性球状粒子及び含窒素複素環化合物を少なくとも含有しており、該現像剤は、メルトインデックスMI<sub>125</sub>（125℃、5kg荷重）が0.5g/10min乃至35g/10minであるトナーを有していることを特徴とする画像形成方法に関する。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明者らは、本発明にかかる画像形成方法が本発明の効果を発揮する理由を下記のように考えている。

【0023】本発明にかかる現像剤担持体の被覆層構成を規定することで現像剤担持体と現像剤との界面で迅速な帯電が行われる一方、現像剤担持体自身の放電が円滑に行われるため、チャージアップすることなく初期から高画像濃度を出力できる。また、該導電性被覆層中の結着樹脂中に導電性球状粒子と含窒素複素環化合物とを分散させることで安定した現像剤の帯電性が得られ、また、温度、湿度の環境による影響の少ない安定した現像剤への帯電付与が得られる。

【0024】しかしながら、現像剤に硬すぎるトナーまたは柔らかすぎるトナーを用いた場合、本発明の現像剤担持体の効果が十分に得られなくなる。即ち、トナーに含有される荷電制御剤の分散性がトナー内部のマトリックス状態で決まるため、硬すぎるトナーまたは軟らかす

ぎるトナーの場合は、トナー内部のマトリックスが密または粗の状態にあり、必ずしも荷電制御剤が均一に分散されない。このようなトナーと本発明の現像剤担持体を組み合わせても、現像剤担持体の被覆層中の球状炭素粒子や含窒素複素環化合物とトナー中の荷電制御剤等との間で、帯電が効率良く行われないので、初期からの高画像濃度は得られなくなる。

【0025】また、硬すぎるトナーは、現像ブレード等で現像剤担持体に押しつけられると、現像剤担持体表面を傷つけてしまい、スジ状の画像欠陥が生じる。逆に、軟らかすぎるトナーは、高温高湿下で多量枚数のプリント試験時に現像剤担持体に付着し、トナー汚染又は融着等の問題を引き起こす。

【0026】上記の不具合をなくし、本発明の現像剤担持体はその効果を十分に発揮するためには、トナーの硬さや軟らかさ（MI）を規定する必要がある。

【0027】一方、トナーのMIを規定することは、定着特性を制御する上で重要である。

【0028】従って、上記構成にすることによって、現像特性と定着特性のバランスのとれた画像形成が行われると考える。即ち、多量枚数の画出しの際、現像剤担持体へのトナー汚染又は融着等が生じず、初期から高画像濃度を維持しつつ、ドット再現性の良い、トナーの飛び散りの少ない高画質が得られ、また、高温高湿・低温低湿等の環境下においても良好な画質及び画像濃度等が得られ、且つ、定着性及び耐オフセット性に優れるという効果が生じる。

【0029】更に本発明について詳細に説明する。

【0030】まず、本発明の現像剤担持体を構成する基体表面に被覆された導電性被覆層に用いられる導電性球状粒子について説明する。

【0031】本発明に使用される導電性球状粒子としては、個数平均粒径が0.3～30μm、好ましくは2～20μmであり、且つ真密度が3g/cm<sup>3</sup>以下を満足していることが好ましい。

【0032】該導電性球状粒子は、現像剤担持体の導電性被覆層表面に均一な表面粗度を保持させると同時に、被覆層表面が磨耗した場合でも被覆層の表面粗度の変化が少なく、且つトナー汚染やトナー融着を発生しにくくする為に添加するものである。

【0033】また、該導電性球状粒子は、導電性被覆層中に含有する含窒素複素環化合物との相互作用により、含窒素複素環化合物の効果をより高め、迅速且つ均一な帯電をより向上させ、更に帯電性能を安定化させる効果もある。

【0034】導電性球状粒子の個数平均粒径が0.3μm未満では、表面に均一な粗さを付与する効果と帯電性能を高める効果が少なく、現像剤への迅速且つ均一な帯電が不十分となると共に、導電性被覆層の磨耗によるトナーのチャージアップ、トナー汚染及びトナー融着が発

生し、得られる画像の文字ラインのシャープ性やゴーストの悪化、画像濃度低下を生じやすくなるため好ましくない。個数平均粒径が $30\mu\text{m}$ を超える場合には、導電性被覆層表面の粗さが大きくなり過ぎ、トナーの帯電が十分に行なわれにくくなってしまふと共に、被覆層の機械的強度が低下してしまうため好ましくない。

【0035】また、本発明で使用する導電性球状粒子の真密度は、 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $0.9\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ であることが良い。即ち、導電性球状粒子の真密度が $3\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合には、導電性被覆層中での球状粒子の分散性が不十分となる為、被覆層表面に均一な粗さを付与しにくくなると共に、含窒素複素環化合物の分散も均一に行われなくなり、トナーの迅速且つ均一な帯電化及び被覆層の強度が不十分となってしまう好ましくない。

【0036】本発明において、導電性球状粒子の導電性としては、体積抵抗値が $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものをいい、好ましくは体積抵抗が $10^3\sim 10^6\Omega\cdot\text{cm}$ の粒子を使用する。

【0037】導電性球状粒子の体積抵抗が $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ を超えると、磨耗によって導電性被覆層表面に露出した球状粒子を核としてトナーの汚染や融着を発生しやすくなると共に、迅速且つ均一な帯電が行われにくくなるため、好ましくない。

【0038】導電性球状粒子における球状とは、粒子の長径／短径の比が $1.0\sim 1.5$ 程度のものを意味しており、本発明において好ましくは、長径／短径の比が $1.0\sim 1.2$ の粒子を使用することが良い。

【0039】導電性球状粒子の長径／短径の比が $1.5$ を超える場合には、導電性被覆層中への導電性球状粒子の分散性が低下すると共に、導電性被覆層中への含窒素複素環化合物の分散性低下及び被覆層表面粗さの不均一化が発生し、トナーの迅速且つ均一な帯電化及び導電性被覆層の強度の点で好ましくない。

【0040】本発明の導電性球状粒子を得る方法としては、以下に示す様な方法が好ましいが、必ずしもこれらの方法に限定されるものではない。

【0041】本発明に使用される特に好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、例えば、樹脂系球状粒子やメソカーボンマイクロビーズを焼成して炭素化及び／又は黒鉛化して得た低密度且つ良導電性の球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。そして、樹脂系球状粒子に用いられる樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリルが挙げられる。

【0042】また、メソカーボンマイクロビーズは、通常、中ピッチを加熱焼成していく過程で生成する球状結晶を多量のタール、中油、キノリンの如き溶剤で洗浄す

ることによって製造することができる。

【0043】より好ましい導電性球状粒子を得る方法としては、フェノール樹脂、ナフタレン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリルの如き球状樹脂粒子表面に、メカノケミカル法によってバルクメソフェーズピッチを被覆し、被覆された粒子を酸化性雰囲気下で熱処理した後に不活性雰囲気下又は真空下で焼成して炭素化及び／又は黒鉛化し、導電性球状炭素粒子を得る方法が挙げられる。この方法で得る球状炭素粒子は、黒鉛化すると得られる球状炭素粒子の被覆部の結晶化が進んだものとなるので導電性が向上し、より好ましい。

【0044】上記した方法で得られる導電性の球状炭素粒子は、いずれの方法でも、焼成条件を変化させることによって、得られる球状炭素粒子の導電性をある程度制御することが可能であり、本発明において好ましく使用される。また、上記の方法で得られる球状炭素粒子は、場合によっては、更に導電性を高めるために導電性球状粒子の真密度が $3\text{g}/\text{cm}^3$ を超えない程度の範囲で、導電性の金属及び／または金属酸化物のメッキを施していても良い。

【0045】本発明で使用する導電性球状粒子を得る他の方法としては、球状樹脂粒子からなる芯粒子に対して、芯粒子の粒径より小さい導電性微粒子を適当な配合比で機械的に混合することによって、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により、芯粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着した後、例えば機械的衝撃力を付与することによって生ずる局部的温度上昇により芯粒子表面を軟化させ、芯粒子表面に導電性微粒子を成膜して導電化処理した球状樹脂粒子を得る方法が挙げられる。上記の芯粒子には、有機化合物からなる真密度の小さい球形の樹脂粒子を使用することが好ましく、樹脂としては、例えば、PMMA、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、又はこれらの共重合体、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。芯粒子（母粒子）の表面に成膜する際に使用される導電性微粒子（小粒子）としては、導電性微粒子被膜を均一に設ける為に、小粒子の粒径が母粒子の粒径の $1/8$ 以下のものを使用するのが好ましい。

【0046】本発明に使用される導電性球状粒子を得る更に他の方法としては、球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させることにより、導電性微粒子が分散された導電性球状粒子を得る方法が挙げられる。球状樹脂粒子中に導電性微粒子を均一に分散させる方法としては、例えば、結着樹脂と導電性微粒子とを混練して導電性微粒子を分散させた後、冷却固化し、所定の粒径に粉

碎し、機械的処理及び熱的処理により球形化して導電性球状粒子を得る方法；又は、重合性単量体中に重合開始剤、導電性微粒子及びその他の添加剤を加え、分散機によって均一に分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に攪拌機等によって所定の粒子径になるように懸濁させて重合を行ない、導電性微粒子が分散された球状粒子を得る方法が挙げられる。

【0047】これらの方法で得た導電性微粒子が分散された導電性球状粒子においても、前記した芯粒子より小さい粒径の導電性微粒子と適当な配合比で機械的に混合して、ファンデルワールス力及び静電気力の作用により、導電性球状粒子の周囲に均一に導電性微粒子を付着させた後、例えば、機械的衝撃力を付与することにより生ずる局部的温度上昇により導電性球状粒子の表面を軟化させ、該表面に導電性微粒子を成膜して、更に導電性を高めて使用してもよい。

【0048】本発明の現像剤担持体の導電性被覆層の構成としては、導電性被覆層の結着樹脂中に前記導電性球状粒子と併用して含窒素複素環化合物を含有させることで、導電性被覆層の帯電性能が格段に向上し、本発明の目的が達成される。

【0049】この理由は以下の通りである。即ち、現像剤担持体の帯電付与能を向上させようとして、荷電制御剤（主に有機金属錯体等の化合物）を用いると、高温高湿下で荷電制御剤から配位子や金属塩が遊離し、十分な帯電性能を発揮できないばかりか、画像に悪影響を与える場合がある。これに対し、含窒素複素環化合物は上述の問題がなく、有機金属錯体化合物と比べ低分子量なので、現像剤担持体との導電性被覆層中での分散が良好なので、帯電付与能が高い。それ故、低消費電力を達成できるトナーと組み合わせた場合、該トナーのやや低い現像性能を底上げでき、所望の現像性能を得ることが可能となる。

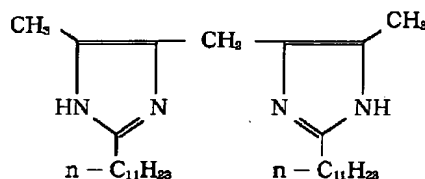
【0050】上記の含窒素複素環化合物は、個数平均径が好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ のものを使用するのが良い。含窒素複素環化合物の個数平均径が $20\mu\text{m}$ を超える場合には、導電性被覆層中への含窒素複素環化合物の分散性不良が生じ、帯電性能の向上効果が不十分になり、好ましくない。

【0051】含窒素複素環化合物としては、アジリジン化合物、ピロール化合物、インドール化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、ピリジン化合物、キノリン化合物、イソキノリン化合物、アクリジン化合物、ピリタジン化合物、ピリミジン化合物、ピラジン化合物等が挙げられる。これらの含窒素複素環化合物は単独或いは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0052】特に本発明の効果を促進させる上でイミダゾール化合物を用いることが好ましく、以下のものが挙げられる。

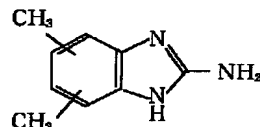
【0053】

【化4】



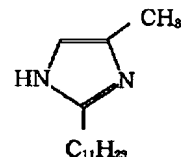
【0054】

【化5】



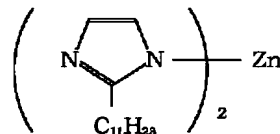
【0055】

【化6】



【0056】

【化7】



【0057】本発明の現像剤担持体を構成する導電性被覆層には、更に潤滑性粒子を併用して分散させると、より本発明の効果が促進されるため好ましい。この潤滑性粒子としては、例えば、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、雲母、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩等が挙げられ、中でもグラファイト粒子が導電性被覆層の導電性が損なわれないので特に好ましく用いられる。これらの潤滑性粒子は、個数平均粒径が好ましくは $0.2\sim 20\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $1\sim 15\mu\text{m}$ のものを使用するのが良い。潤滑性粒子の個数平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 未満の場合には、潤滑性が十分に得られ難く好ましくなく、個数平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超える場合には、導電性被覆層表面の粗さが不均一となり、トナーの均一な帯電化、及び被覆層の強度の点で好ましくない。

【0058】本発明の現像剤担持体を構成する導電性被覆層の結着樹脂材料としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂等の熱可塑性樹

脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂等の熱あるいは光硬化性樹脂等を使用することができる。なかでもシリコン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるもの、或いはポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、フェノール、ポリエステル、ポリウレタン、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂のような機械的性質に優れたものが、より好ましい。

【0059】本発明において、現像剤担持体の導電性被覆層の体積抵抗は、 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^3 \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることがよい。被覆層の体積抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーのチャージアップが発生し易くなり、ゴーストの悪化や濃度低下を引き起こし易い。

【0060】本発明においては、導電性被覆層の体積抵抗を調整するため、導電性被覆層中に上記の導電性球状粒子及び含窒素複素環化合物と併用して、他の導電性微粒子を分散含有させてもよい。

【0061】この導電性微粒子としては、個数平均粒径が、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものがよい。この導電性被覆層中に導電性球状粒子及び含窒素複素環化合物と併用して分散含有させる導電性微粒子の個数平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超える場合には、導電性被覆層の体積抵抗を低く制御しづらくなり、トナーのチャージ・アップ現象が発生しやすくなる。

【0062】本発明で使用することのできる導電性微粒子としては、例えば、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック；酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリ、酸化アンチモン及び酸化インジウム等の金属酸化物等；アルミニウム、銅、銀、ニッケル等の金属、グラファイト、金属繊維、炭素繊維等の無機系充填剤等が挙げられる。

【0063】次に本発明の現像剤担持体の構成について説明する。

【0064】本発明の現像剤担持体は、主として基体である金属円筒管及びそれを取り巻いて被覆する導電性樹脂層とから構成される。金属円筒管は主として、ステンレススチール及びアルミニウムが好適に用いられる。

【0065】導電性被覆層を構成する各成分の構成比について説明するが、これは本発明において特に好ましい範囲である。

【0066】導電性被覆層中に分散されている導電性球状粒子の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して好ましくは2～120質量部、より好ましくは2～80質量部の範囲で特に好ましい結果を与える。導電性球状粒子の含有量が2質量部未満の場合には導電性球状粒

子の添加効果が小さく、120質量部を超える場合にはトナーの帯電性が低くなり過ぎてしまう場合がある。

【0067】導電性被覆層中に導電性球状粒子と併用して含有させる含窒素複素環化合物の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して好ましくは0.5～60質量部、より好ましくは1～50質量部の範囲で特に好ましい結果を与える。含窒素複素環化合物の含有量が0.5質量部未満の場合には含窒素複素環化合物の添加効果が小さく、60質量部を超える場合には、導電性被覆層の体積抵抗を低く制御しづらくなり、チャージ・アップ現象が発生しやすくなると共に導電性球状粒子の添加効果が得られ難くなる。

【0068】導電性被覆層中に潤滑性粒子を併用して含有させる場合には、潤滑性粒子の含有量は、結着樹脂100質量部に対して好ましくは5～120質量部、より好ましくは10～100質量部の範囲で特に好ましい結果を与える。潤滑性粒子の含有量が120質量部を超える場合には、被膜強度の低下及びトナーの帯電量の低下が認められ、5質量部未満では $7 \mu\text{m}$ 以下の小粒径トナーを用いて長期間使用した場合など、導電性被覆層表面にトナーの汚染が発生しやすくなる傾向がある。

【0069】前記した、導電性被覆層中に導電性微粒子を併用して分散含有させる場合の $1 \mu\text{m}$ 以下の導電性微粒子の含有量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは40質量部以下、より好ましくは2～35質量部の範囲で使用すると特に好ましい結果が得られる。

【0070】即ち、導電性微粒子の含有量が40質量部を超える場合には、被膜強度の低下及びトナーの帯電量の低下が認められ好ましくない。

【0071】本発明において、導電性被覆層表面の粗度としては、中心線平均粗さ（以下、「Ra」と称す。）が、好ましくは $0.2 \sim 4.5 \mu\text{m}$ の範囲内であり、より好ましくは $0.4 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲内であることが良い。導電性被覆層表面のRaが $0.2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、トナーの搬送性が低下ししまい十分な画像濃度が得られなくなる場合があり、導電性被覆層表面のRaが $4.5 \mu\text{m}$ を超える場合には、トナーの搬送量が多くなり過ぎてトナーが十分に帯電できなくなり、いずれも好ましくない。

【0072】上記したような構成の導電性被覆層の層厚は、好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.0 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ であると均一な膜厚を得るために好ましいが、特にこの層厚に限定されるものではない。これらの層厚は、導電性被覆層に使用する材料にもよるが、付着重量として、 $4000 \sim 20000 \text{mg/m}^2$ 程度にすれば得られる。

【0073】以下に、現像剤担持体に関わる物性の測定方法について述べる。

【0074】（1）中心線平均粗さ（Ra）の測定

10

20

30

40

50



JIS B0601の表面粗さに基づき、小坂研究所製サーフコーダーSE-3300にて、軸方向3点×周方向2点=6点について各々測定し、その平均値をとった。

#### 【0075】(2) 粒子の体積抵抗の測定

粒状試料を40φのアルミリングに入れ、2500Nで加圧成形し、抵抗率計ロレスタAP、又はハイレスタIP（ともに三菱油化製）にて4端子プローブを用いて体積抵抗値を測定する。尚、測定環境は、20～25℃、50～60RH%とする。

#### (3) 被覆層の体積抵抗の測定

100μmの厚さのPETシート上に7～20μmの厚さの導電性被覆層を形成し、ASTM規格(D-991-82)及び、日本ゴム協会標準規格SRIS(2301-1969)に準拠した、導電性ゴム及びプラスチックの体積抵抗測定用の4端子構造の電極を設けた電圧降下式デジタルオーム計(川口電機製作所製)を使用して測定した。尚、測定環境は20～25℃、50～60RH%とする。

#### 【0076】(4) 球状粒子の真密度の測定

本発明で使用する導電性球状粒子の真密度は、乾式密度計アキュピック1330(島津製作所製)を用いて測定した。

#### 【0077】(5) 球状粒子の粒径測定

レーザー回折型粒度分布計のコールターLS-130型粒度分布計(コールター社製)を用いて測定し、個数分布から算出した個数平均粒径を求めた。

#### 【0078】(6) 導電性微粒子の粒径測定

電子顕微鏡を用いて、導電性微粒子の粒径を測定する。撮影倍率は6万倍とするが、難しい場合は低倍率で撮影した後に6万倍となる様に拡大する。写真上で一次粒子の粒径を測る。この際、長軸と短軸を測り、平均した値を粒径とする。

【0079】次に、本発明を構成する現像剤について詳細に説明する。

【0080】本発明の現像剤は少なくともトナーからなり、該トナーは結着樹脂、荷電制御剤、可塑剤等を含有することが好ましいが、特に、これらトナー構成材料だけに限定されるものではない。

【0081】本発明のトナーのMI<sub>125</sub>(125℃、5kg荷重)が0.5g/10min乃至35g/10minであることが良く、好ましくは1.5g/10min乃至30g/10min、さらに好ましくは5.0g/10min乃至25g/10minであることが良い。

【0082】トナーのMI値がこの範囲にあるには以下の理由による。MI値が0.5より小さいとトナーが現像剤担持体表面を削る又は傷つけて、画像欠陥が生じる。且つ熱定着時にトナーが印字紙に十分に定着できない。一方、MI値が35より大きいと、多量枚数の画

しをした際、現像剤担持体へのトナー汚染または融着等の問題や熱定着時に所謂オフセット、定着ローラーへのトナーの付着等の問題が発生する。

【0083】本発明のMI値の測定方法は、JIS規格K7210のA法にのっとり行われる。但し、測定条件は、温度125℃、荷重5kgであり、測定値は10分値に換算する。

【0084】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチラル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル共重合体、ロジン、変性ロジン、テンペル樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

【0085】本発明に係る樹脂の重合法としては、乳化重合法や懸濁重合法、溶液重合法が挙げられ、重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0086】重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマー混合の場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ましい。これら溶媒は重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0087】重合時に必要ならば、多官能開始剤、架橋剤、重合促進剤等を用いても良い。

【0088】本発明のトナーは荷電制御剤として、サリチル酸金属塩、アルキルサリチル酸金属塩、ジアルキルサリチル酸金属塩、ナフトエ酸金属塩の如き有機金属錯塩；モノアゾ染料の如き染料；モノアゾ染料の金属錯塩の如きモノアゾ染料誘導体を含有していることが好まし

420

【0089】これらの荷電制御剤は単独でも或いは2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0090】上記の荷電制御剤をトナーに用いた場合、  
本発明の現像剤担持体の導電性被覆層中に分散している  
含窒素複素環化合物とのマッチング性が良く、高精細画\*

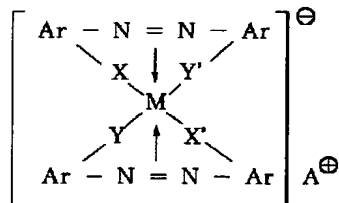
\* 像を得るのに適している。

【００９１】本発明に用いる荷電制御剤としては、例えば次に示した一般式（１）で示される。

【0092】

【化8】

式 (1)



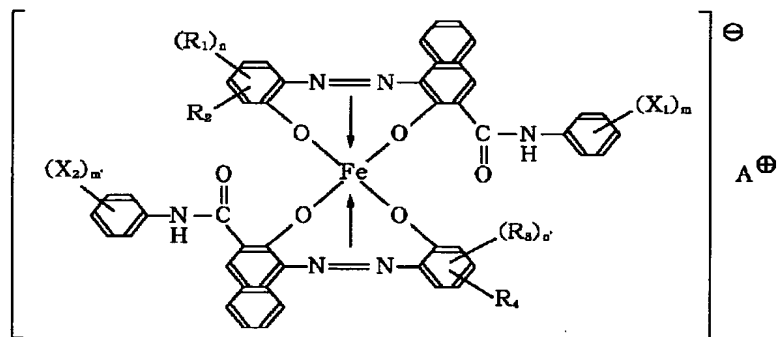
〔式中、Mは配位中心金属を表し、配位数6のCr、Co、Ni、Mn又はFeを示す。Arはフェニル基及びナフチル基の如きアリール基を示し、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基がある。X、X'、Y及びY'は-O-、-CO-、-NH-、または-NR-（Rは炭素数1～4のアルキル基）である。A<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオンを示す。〕

【0093】特に、本発明に使用できる荷電制御剤によ  
り効果的なものとして、 ※ 【0094】  
※ 【化9】

※ 【0094】

※ 【化9】

式 (2-1)

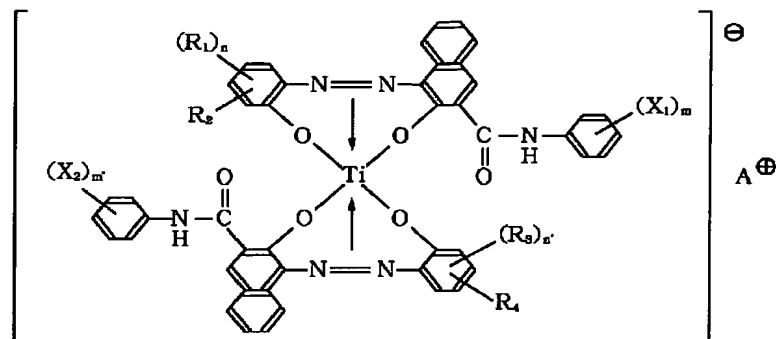


【0095】

【化 1 0】

19  
式 (2-2)

20



[式中、 $X_1$ 及び $X_2$ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 $X_1$ と $X_2$ は同じであっても異なってもよく、 $m$ 及び $m'$ は1~3の整数を表し、 $R_1$ 及び $R_3$ は水素原子、 $C_1\sim C_{18}$ のアルキル、 $C_2\sim C_{18}$ のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、 $C_1\sim C_{18}$ のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基またはハロゲン原子を示し、 $R_2$ 及び $R_4$ は水素原子、又はニトロ基を表し、 $n$ 及び $n'$ は1~3の整数を表し、 $A^\oplus$ はカチオンイオンを示し、75~98モル%のアンモニウムイオンを有し、他に水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンまたはそれらの混合イオンを有する。]

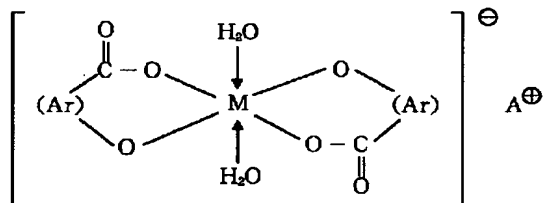
で示されるモノアゾ系鉄錯体塩 (2-1) 及びモノアゾ \* とができる。

系チタン錯体塩 (2-2) を挙げることができる。 【0097】

【0096】また、荷電制御剤として例えば次に示した 【化11】

一般式 (3) で示される塩基性有機金属錯体も用いるこ\*

式 (3)



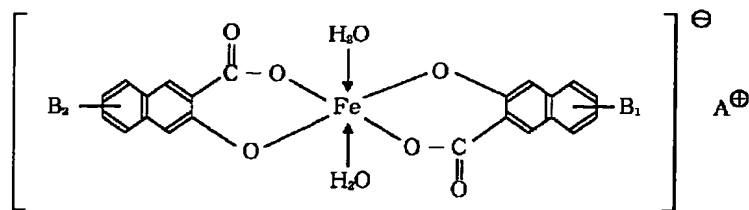
[式中、 $M$ は配位中心金属を表し、配位数6のFe, Cr, Co, Ni又はMnが挙げられる。

$Ar$ はフェニル、ナフチル、アントラセンの如きアリール基を表し、置換基を有していても良い。

$A^\oplus$ はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン又はそれらの混合イオンを示す。]

【0098】特に、本発明に使用できる荷電制御剤でよ ※ 【0099】

り効果的なものとして、 ※ 【化12】

21  
式(4)

〔式中、 $A^{\oplus}$ はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン又は水素イオンよりなる。

$B_1$ 及び $B_2$ はアルキル基を表す。〕

で示されるナフトエ酸鉄錯体も挙げることができる。

【0100】上記荷電制御剤の含有量はトナーの結着樹脂100質量部に対し0.1～5質量部が好ましく、特に0.2～3質量部が好ましい。荷電制御剤の割合が過大の場合には、現像剤担持体表面とトナー表面の摩擦帯電が過剰に行われてトナーがチャージアップするだけでなく、トナーの流動性が悪化し、現像剤担持体近傍でのトナー循環が阻害されるので好ましくない。一方、過小

【0101】本発明のトナーには、磁性材料が含まれることが好ましい。使用できる磁性材料としては、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物等が挙げられる。

【0102】上記磁性材料の含有量はトナーの結着樹脂100質量部に対し約20～200質量部、特に好ましくは30～150質量部が好ましい。磁性材料が過大の場合には、画像濃度が低下するので好ましくない。一方、過小の場合には、カブリ抑制が悪化するので好ましくない。

【0103】本発明で用いられる着色剤は、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニンの如き顔料または染料などが用いられる。また、上記磁性材料が着色剤であって

【0104】本発明では必要に応じて現像剤中にワックスを含有していることが好ましい。用いられるワックスとしては、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体、及びポリオレフィンワックス及びその誘導体等であり、誘導体には酸化物やビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。これらのワックスの中でも、特に高級脂肪族アルコール系ワ

ックスが好ましく用いられる。

【0105】これらのワックスは結着樹脂100質量部に対し、0.5質量部以上20質量部以下で用いられることが好ましい。ワックスが過大の場合には、現像性が低くなるだけでなく、トナーを可塑化する力が大きくなり過ぎ、耐オフセット性が悪くなるので好ましくない。一方、過小の場合には、ワックスの効果が十分に得られないので好ましくない。

【0106】本発明の静電荷現像用現像剤は、トナー構成材料をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、冷却固化後粉碎、及び厳密な分級を行うことにより生成することができ

【0107】また、本発明の静電荷現像用現像剤には、環境安定性、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、酸化チタン微粉末又はそれらの疎水化合物が挙げられる。それらは、単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0108】シリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、また $Na_2O$ 、 $SO_3^{2-}$ 等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0109】さらにシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると

同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0110】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等を挙げることができる。

【0111】上記シリカ微粉体のシランカップリング剤処理は、シリカ微粉体を攪拌等によりグラウンド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾燥処理、又は、シリカを溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等、一般に知られた方法で処理することができる。

【0112】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30~1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、α-メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が好ましい。

【0113】シリコンオイル処理の方法は、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0114】本発明の静電荷像現像用現像剤には、必要に応じてシリカ微粉体又は酸化チタン微粉体以外の外部\*

・レゾール型フェノール樹脂溶液（メタノール50%含有）	200部
・個数平均径6.0μmのグラファイト	45部
・導電性カーボンブラック	8部
・含窒素複素環化合物（式1）	3部
・イソプロピルアルコール	130部

上記材料に直径1mmのジルコニアビーズをメディア粒子として加え、サンドミルにて2時間分散し、篩を用いてビーズを分離し、原液を得た。

【0121】次に、上記で得られた原液380部に導電性処理樹脂粒子J-1を10部添加し、固形分濃度が32%になる様にイソプロピルアルコールを添加した後、直径3mmのガラスビーズを用いて1時間分散し、篩を用いてビーズを分離し、塗工液を得た。

【0122】この塗工液を用いてスプレー法により外径1.6mmφのアルミニウム製円筒管上に導電性樹脂被覆

\* 添加剤を添加してもよい。

【0115】例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0116】トナーと混合される樹脂微粒子または無機微粉体または疎水性無機微粉体等は、トナー100質量部に対して0.1~5質量部（好ましくは、0.1~3質量部）使用するのが良い。

【0117】また、本発明のトナーを二成分現像剤として使用する場合には、キャリアとして、鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、ガラスビーズ等のノンコートキャリアやスチレン-アクリルレジン、シリコンレジン、フッ素変性アクリルレジン等をコーティングしたキャリア又は造粒キャリア等を使用することができる。

【0118】

【実施例】以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例に基づいて具体的に本発明について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数は質量部である。

【0119】〔実施例1〕

（現像剤担持体の製造例-1）ハイブリタイザー（奈良機器製）を用いて、球状PMMA粒子（11.1μm, 1.28g/cm<sup>3</sup>）100部に、導電性カーボンブラック5部を被覆して、球状の導電性処理された樹脂粒子J-1を得た。

【0120】更に

層を形成させ、続いて熱風乾燥炉により150℃、30分間加熱し硬化させ、表1に示した現像剤担持体S-1（Ra=1.23）を作製した。

【0123】（現像剤の製造例-1）蒸留塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器にキシレン300部を投入した。次に攪拌しながら窒素ガスを容器内に導入して30分間窒素置換を行った後昇温させ、還流させた。

【0124】この還流下、窒素ガスを流しながら、スチレン90部、アクリル酸-n-ブチル10部、マレイン酸モノブチル0.35部を加え攪拌する。次に、キシレ

ン10部に溶解したジ-tert-ブチルパーオキサイド4部の溶液を1時間かけて滴下した。5時間保持して重合を完了し、スチレン-アクリル系樹脂(トナー用結\*

- ・トナー用結着樹脂(B-1)
- ・磁性酸化鉄粒子
- ・ポリプロピレン
- ・荷電制御剤(式2-1)

上記混合物を130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎した。

【0126】得られた微粉碎を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均径( $D_4$ )5.5 $\mu\text{m}$ のトナーを得た( $MI_{125}=1.8\text{g}/10\text{min}$ )。

【0127】上記トナー100部とオイル処理シリカ1.4部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-1を得た。 ※

- ・トナー用結着樹脂(B-2)
- ・磁性酸化鉄粒子
- ・ポリエチレン
- ・荷電制御剤(式2-2)

上記混合物を100℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎した。

【0131】得られた微粉碎を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均径( $D_4$ )10.1 $\mu\text{m}$ のトナーを得た( $MI_{125}=2.8\text{g}/10\text{min}$ )。 30

【0132】上記トナー100部とオイル処理シリカ0.6部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-2を得た。

【0133】[実施例3] 現像剤担持体は実施例1のS-1を用いた。

【0134】(現像剤の製造例-3) 蒸留塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に、セバシン酸1000部とヘキサメチレングリコール650部とを入れ、次に攪拌しながら窒素ガスを容器内に導入して30分間窒素置換を行った後昇温させた。留出した水の量が150mlに達した時に反応を停止させ、反応系を室温に冷却してポリエステル系樹脂(トナー用結着樹脂B-3)を得た。

【0135】トナー用結着樹脂B-3、荷電制御剤(式4)を用いて、ワックス量を12部にした以外は実施例2と同様にして7.4 $\mu\text{m}$ のトナーを得た( $MI_{125}=3.3\text{g}/10\text{min}$ )。

【0136】上記トナー100部とオイル処理シリカ1.1部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表★50

\* 着樹脂B-1)を得た。

【0125】更に

- 100部
- 100部
- 4部
- 2部

※【0128】[実施例2] 現像剤担持体は実施例1のS-1を用いた。

10 【0129】(現像剤の製造例-2) 蒸留塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に、アクリロニトリル180部、ブタジエン160部、オレイン酸ナトリウム5部、過硫酸カリウム1部、蒸留水200部を投入した。次に攪拌しながら窒素ガスを容器内に導入して30分間窒素置換を行った後40℃に昇温させた。24時間保持して重合を完了し、メタノール洗浄後、アクリロニトリル-ブタジエン樹脂(トナー用結着樹脂B-2)を得た。

【0130】更に

- 100部
- 80部
- 8部
- 4部

★2に示した現像剤T-3を得た。

【0137】[実施例4]

(現像剤担持体の製造例-2) 銅及び銀でメッキしPMA粒子(34 $\mu\text{m}$ , 1.54 $\text{g}/\text{cm}^3$ )を用いて、導電性カーボンブラックを無くした以外は実施例1と同様にして、表1に示した現像剤担持体S-2( $Ra=1.81$ )を得た。

【0138】現像剤は実施例1のT-1を用いた。

【0139】[実施例5]

(現像剤担持体の製造例-3) 10 $\mu\text{m}$ の球状のフェノール樹脂100部に、ライカイ機(自動乳鉢、石川工業製)を用いて3 $\mu\text{m}$ 以下の石炭系ブルクメソフェーズピッチ粉末14部を均一に被覆し、その後、酸化性雰囲気下で熱安定化処理した後に2600℃で焼成することにより、黒鉛化して得られた球状の導電性炭素粒子J-3を得た。

40 【0140】以下、含窒素複素環化合物にアクリジンを用いて、グラファイトを無くした以外は実施例1と同様にして表1に示した現像剤担持体S-3( $Ra=1.07$ )を得た。

【0141】現像剤に関しては、ワックス量を1部にした以外は、実施例1と同様の方法により、表2に示した現像剤T-4を得た。

【0142】[実施例6] 現像剤担持体は実施例1のS-1を用いた。

【0143】現像剤に関しては、

27

- ・トナー用結着樹脂 (B-1)
- ・磁性酸化鉄粒子
- ・高級アルコール系ワックス (Mw900)
- ・荷電制御剤 (式2-1)

上記混合物を130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕した。

【0144】得られた微粉砕を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均径 ( $D_4$ ) 5.8  $\mu\text{m}$  のトナ \*

- ・トナー用結着樹脂 (B-1)
- ・磁性酸化鉄粒子
- ・高級アルコール系ワックス (Mw700)
- ・荷電制御剤 (式2-1)

上記混合物を130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕した。

【0148】得られた微粉砕を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均径 ( $D_4$ ) 6.7  $\mu\text{m}$  のトナ ※

- ・トナー用結着樹脂 (B-1)
- ・磁性酸化鉄粒子
- ・ポリプロピレン (Mw3000)
- ・荷電制御剤 (式2-1)

上記混合物を130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕した。

【0152】得られた微粉砕を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均径 ( $D_4$ ) 6.5  $\mu\text{m}$  のトナ ★

- ・トナー用結着樹脂 (B-1)
- ・磁性酸化鉄粒子
- ・ポリエチレン (Mw900)
- ・荷電制御剤 (式2-1)

上記混合物を130℃に加熱された二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕した。

【0156】得られた微粉砕を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉を、コアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均径 ( $D_4$ ) 6.5  $\mu\text{m}$  のトナ一を得た ( $MI_{125}=22.8\text{g}/10\text{min}$ )。

【0157】上記トナー100部とオイル処理シリカ 50

28

100部  
100部  
7部  
3部

\*一を得た ( $MI_{125}=13.0\text{g}/10\text{min}$ )。

【0145】上記トナー100部とオイル処理シリカ

1. 4部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-7を得た。

【0146】[実施例7] 現像剤担持体は実施例1のS-1を用いた。

【0147】現像剤に関しては、

100部  
100部  
5部  
3部

※一を得た ( $MI_{125}=10.0\text{g}/10\text{min}$ )。

【0149】上記トナー100部とオイル処理シリカ

1. 2部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-8を得た。

【0150】[実施例8] 現像剤担持体は実施例1のS-1を用いた。

【0151】現像剤に関しては、

100部  
100部  
5部  
3部

★一を得た ( $MI_{125}=3.8\text{g}/10\text{min}$ )。

【0153】上記トナー100部とオイル処理シリカ

1. 2部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-9を得た。

【0154】[実施例9] 現像剤担持体は実施例1のS-1を用いた。

【0155】現像剤に関しては、

100部  
100部  
7部  
3部

1. 2部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-10を得た。

【0158】[比較例1] 含窒素複素環化合物を無くし、球状ポリスチレン粒子 (24.8  $\mu\text{m}$ , 1.37  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) にした以外は実施例1と同様にして、表1に示した現像剤担持体S-4 ( $Ra=1.34$ ) を得た。

【0159】現像剤に関しては、結着樹脂に市販のポリスチレン、荷電制御剤 (式4) を用いた以外は実施例2と同様にして、13.5  $\mu\text{m}$  のトナーを得た ( $MI_{125}=0.2\text{g}/10\text{min}$ )。

【0160】上記トナー100部とオイル処理シリカ0.5部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-5を得た。

【0161】【比較例2】導電性球状粒子を未処理の球状フェノール樹脂(18.9 $\mu$ m)にした以外は実施例1と同様にして、表1に示した現像剤担持体S-5(Ra=1.38)を得た。

【0162】現像剤に関しては、結着樹脂に市販のポリ塩化ビニル、荷電制御剤(式4)を用いた以外は実施例2と同様にして7.9 $\mu$ mのトナーを得た(MI<sub>125</sub>=42g/10min)。

【0163】上記トナー100部とオイル処理シリカ1.0部を加えて、ヘンシェルミキサーで混合して、表2に示した現像剤T-6を得た。

【0164】次に、この調製された磁性トナーを以下に示すような方法によって評価した。

【0165】電子写真装置としては、図1に示したように市販のキヤノン製LBPA309GIIを1.5倍のプリント速度(24枚/1分:A4)に改良して用いた。カートリッジはキヤノン製EP-Bカートリッジをトナー補給可能な構造に改造し、現像剤担持体3、シリコーン規制ブレード8を装着し、磁性トナー13を補給しながら高温高湿環境下(32.5℃, 90RH%)または低温低湿環境下(10.0℃, 15RH%)で連続5万枚にわたりプリントアウト試験を行い、被検トナーが現像剤担持体、シリコーン規制ブレード等の部材を汚染していないかを目視で確認した。また、得られた画像について下記の項目を評価した。

#### 【0166】(1) 画像品位

シャープ性: 約2mm角の「電」の文字をプリントアウトし、光学顕微鏡観察により「電」の文字周辺のトナー飛散等の文字のシャープ性のレベルを評価した。

ランク1: 文字周辺のトナー飛散がほとんどなく、シャープである。

ランク2: トナー飛散がやや多い。

ランク3: トナー飛散が多い。

【0167】ドット再現性: 独立した1ドットのパターンをプリントアウトし、1ドットの再現性を光学顕微鏡観察により評価した。

ランク1: ドットを忠実に再現している。

ランク2: 像に乱れが多少ある。

\*

\* ランク3: 像に乱れが多く、再現性が悪い。

#### 【0168】(2) 画像濃度

通常の複写用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に2万枚プリントアウト終了後の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

#### 【0169】(3) 立ち上がり

100枚プリントアウトした後の画像濃度と初期濃度の差分 $\Delta D$ の値によって、立ち上がりを評価した。

ランク1: 立ち上がり 非常に良い( $\Delta D \geq 0.10$ )

ランク2: 立ち上がり 良い( $0.04 < \Delta D < 0.10$ )

ランク3: 立ち上がり 不良( $\Delta D \geq 0.04$ )

#### 【0170】(4) 部材の耐汚染性

耐久後の現像剤担持体、シリコーン規制ブレード等の部材表面をSEMで観察し、トナー汚染の程度を下記の規準で評価した。

ランク1: 軽微な汚染が観察される。

ランク2: 部分的に汚染が観察される。

ランク3: 著しい汚染が観察される。

#### 【0171】(5) 定着性

定着は、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。

ランク1(優): 5%未満

ランク2(良): 5%以上、10%未満

ランク3(可): 10%以上、20%未満

ランク4(悪い): 20%以上

#### 【0172】(6) 耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、2万枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

ランク1: 良好(ほとんど発生せず)

ランク2: 実用可

ランク3: 悪い

【0173】以上(1)~(6)の評価結果を表3に示した。

#### 【0174】

【表1】



## 現像剤担持体

No.	含窒素複素環化合物	導電性球状粒子			導電性微粒子	潤滑性物質
		内 容	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		
S-1	イミダゾール化合物(式1)	導電性PMMA粒子(カーボンブラック処理)	11.1	1.28	カーボンブラック	グラファイト
S-2	イミダゾール化合物(式2)	導電性フェノール粒子(Cu・Ag・Pt処理)	34.0	1.54	なし	グラファイト
S-3	アクリン	導電性フェノール粒子(カーボンブラック処理)	0.1	1.11	カーボンブラック	なし
S-4	なし	導電性シリコン粒子(カーボンブラック処理)	24.8	1.37	カーボンブラック	グラファイト
S-5	アクリン	フェノール粒子(未処理)	18.9	1.42	カーボンブラック	なし

【表 2】

【0175】

## 現像剤

No.	トナー処方				トナー 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	MI ( $\text{g}/10\text{min}$ )
	磁性体 (質量部)	結着樹脂 (質量部)	フックス (質量部)	荷電制御剤 (質量部)		
T-1	磁性酸化鉄 100	B-1 100	ポリプロピレン 4 (Mw4000)	式2-1 2	6.5	1.8
T-2	磁性酸化鉄 80	B-2 100	ポリエチレン 8 (Mw800)	式2-2 4	10.1	28
T-3	磁性酸化鉄 100	B-3 100	ポリエチレン 12 (Mw900)	式4 4	7.4	33
T-4	磁性酸化鉄 100	B-1 100	ポリプロピレン 1 (Mw4000)	式2-1 2	2.1	0.7
T-5	磁性酸化鉄 100	ポリスチレン 100	ポリプロピレン 2 (Mw5000)	式4 4	13.5	0.2
T-6	磁性酸化鉄 100	ポリ塩化ビニル 100	ポリプロピレン 2 (Mw3000)	式4 4	7.9	42
T-7	磁性酸化鉄 100	B-1 100	高級アルコール系フックス 7 (Mw900)	式2-1 3	5.8	13.0
T-8	磁性酸化鉄 100	B-1 100	高級アルコール系フックス 5 (Mw700)	式2-1 3	6.7	10.0
T-9	磁性酸化鉄 100	B-1 100	ポリプロピレン 6 (Mw3000)	式2-1 3	6.5	3.8
T-10	磁性酸化鉄 100	B-1 100	ポリエチレン 7 (Mw900)	式2-1 3	6.5	22.8

【表 3】

【0176】

33

34

評価結果

	現像剤担持体	現像剤	再現性	F・t再現性	高温・高温 (32.5℃/80%) 環境試験				低温・低温 (10℃/15%) 環境試験				定着性	耐けつ性
					初期画像濃度	100枚画像濃度	2万枚画像濃度	立上り	部材の耐汚染性	初期画像濃度	100枚画像濃度	2万枚画像濃度		
実施例1	S-1	T-1	1	1	1.32	1.48	1.45	1	1	1.38	1.47	1.47	1	1
実施例2	S-1	T-2	1	2	1.25	1.40	1.38	1	1	1.31	1.41	1.41	1	2
実施例3	S-1	T-3	2	1	1.25	1.33	1.33	2	2	1.23	1.36	1.37	2	2
実施例4	S-2	T-1	2	2	1.32	1.40	1.42	2	1	1.33	1.39	1.39	2	1
実施例5	S-3	T-4	2	1	1.24	1.33	1.28	2	2	1.27	1.33	1.34	2	1
比較例1	S-4	T-5	3	3	1.24	1.25	0.99	3	2	1.27	1.27	1.20	3	2
比較例2	S-5	T-6	2	3	1.21	1.31	1.02	2	3	1.21	1.05	1.06	3	3
実施例6	S-1	T-7	1	1	1.43	1.47	1.47	1	1	1.47	1.48	1.48	1	1
実施例7	S-1	T-8	1	1	1.41	1.45	1.46	1	1	1.45	1.46	1.47	1	1
実施例8	S-1	T-9	1	1	1.33	1.46	1.45	1	1	1.38	1.45	1.46	1	1
実施例9	S-1	T-10	1	1	1.32	1.45	1.46	1	1	1.37	1.46	1.46	1	1

【0177】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の現像剤担持体と現像剤を組み合わせることにより、細線再現性、階調性に優れ、高画質、高い現像性を維持し、耐久による現像剤担持体等のトナー汚染等が発生せず、且つ定着性、耐オフセット性を高度に満足する画像形成方法を提

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【符号の説明】

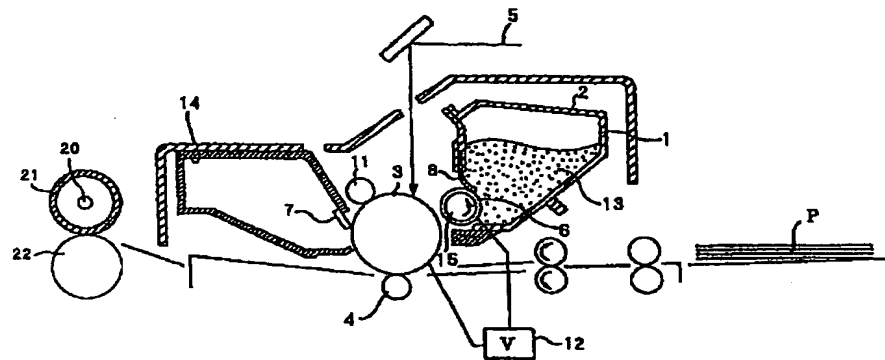
- 1 現像装置
- 2 現像剤容器
- 3 潜像担持体（感光体）

\* 4 転写手段

- 5 レーザー光又はアナログ光
- 6 現像剤担持体
- 7 クリーニングブレード
- 8 シリコン規制ブレード
- 11 帯電手段
- 12 バイアス印加手段
- 13 現像剤
- 14 クリーニング手段
- 15 磁界発生手段
- 20 加熱体
- 21 定着ローラー
- 22 加圧ローラー

\*

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 野沢 圭太  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 小川 吉寛  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内